

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-127891

(43)Date of publication of application : 16.06.1986

(51)Int.Cl. C25D 5/26
C25D 3/22

(21)Application number : 59-249643 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 28.11.1984 (72)Inventor : SHINDO YOSHIO
SAITO KATSUSHI
WADA KOICHI
YAMAZAKI FUMIO

(54) MANUFACTURE OF GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To inhibit the growth of coarse grains and to form a smooth and white galvanized surface by galvanizing a steel sheet at a high current density in an acidic galvanizing bath contg. nonionic polyacrylamide.

CONSTITUTION: An acidic galvanizing bath is prepd. by adding 0.7W2.0mol/l zinc ions and 1W100ppm nonionic polyacrylamide having 106W108 average mol.wt. or by further adding 0.1W2.0mol/l Ni or Fe ions. The bath is adjusted to 0.5W2.0pH and 40W70°C. A steel sheet is galvanized in the bath at 100W450A/dm² current density and ≥ 30 m/min relative flow rate. A galvanized steel sheet obtd. by this method has moderate and uniform surface roughness, and when it is coated with paint, a fine appearance is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-127891

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月16日

C 25 D 5/26
3/227325-4K
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 電気亜鉛めつき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-249643

⑰ 出 願 昭59(1984)11月28日

⑱ 発 明 者	新 藤	芳 雄	君津市君津1番地	新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	斎 藤	勝 士	君津市君津1番地	新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	和 田	幸 一	君津市君津1番地	新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	山 崎	文 男	君津市君津1番地	新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑲ 出 願 人	新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号			
⑳ 代 理 人	弁理士 吉 島 寧			

明 細 書

1. 発明の名称

電気亜鉛めつき鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 亜鉛イオン $0.7 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ と平均分子量 $10^5 \sim 10^6$ の非イオン性ポリアクリルアミドを $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 含み、 $\text{pH } 0.5 \sim 2.0$ 、浴温 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ の酸性電気亜鉛めつき浴を用いて電流密度 $100 \sim 450 \text{ A/dm}^2$ 、相対流速 30 m/min 以上で鋼板に電気めつきを行なうことを特徴とする電気亜鉛めつき鋼板の製造方法。

2) 亜鉛イオン $0.7 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ と、第2金属イオンとしてニッケルイオン又は鉄イオンを $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、及び平均分子量 $10^5 \sim 10^6$ の非イオン性ポリアクリルアミドを $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 含み、 $\text{pH } 0.5 \sim 2.0$ 、浴温 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ の酸性電気亜鉛めつき浴を用いて、電流密度 $100 \sim 450 \text{ A/dm}^2$ 、相対流速 30 m/min 以上で、鋼板に電気めつきを行なう

ことを特徴とする電気亜鉛めつき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気亜鉛めつき鋼板の製造方法に関するものである。

(従来技術)

亜鉛めつき鋼板は、その良耐食性の故に、自動車、家電、建材等、広い用途を有する。亜鉛めつき鋼板の製造プロセスとしては、焼鈍済の冷延鋼板を原板とする電気めつき及び熱間あるいは冷間圧延後の鋼帯を原板としてセンジマータイプの連続焼鈍炉で、ガス還元、焼鈍を行なった後、溶融亜鉛中に浸漬する溶融めつきの2通りの方法が代表的なものであることは、周知の通りである。電気めつきにおいては、めつき付着量(以下目付)に比例して電力コストが高くなる。又、溶融めつきにおいては、ガスワイピングによる付着量制御に限界があり、 $40 \sim 50 \text{ g/m}^2$ を境に低目付は電気めつき、高目付は溶融めつきと作り分けてい

るのが現状である。

近年、特に自動車用車体材料として高耐食性鋼板及び高強度鋼板の要望が高い。亜鉛めつき鋼板の耐食性は目付に比例して向上することは一般に知られている。従つて、耐食性の点では、厚目付が容易な溶融めつき鋼板が有利であるが、材質的に高級な製品が製造できないという欠点がある。一方、電気めつきにおいては、予め高度な材質を有する鋼板を使用できるため厚目付を行なえば、耐食性、材質を両立させた製品が得られる。この観点から、厚目付の電気亜鉛めつき鋼板のニーズが高い。

電気亜鉛めつき鋼板の厚目付には、ラインスピードの低下により、生産性が悪化する。これを解決するためには、高電流密度の高速めつきが必要となる。電気めつきの高電流密度化にあつては、めつき電圧の低減、セル内に発生するガスの高速除去を目的として、各種のセルが公開されている。例えば

- (1) ジェットセル（めつき液を鋼板の流れと逆

て従来より行なわれているのは、めつき浴への光沢剤の添加である。酸性亜鉛めつき浴への光沢添加剤としては、芳香族アルデヒド、クマロン、S-O化合物、アミン、イミノ化合物、イミダゾリノン、ケトン誘導体、チオ尿素、クレゾール、デキストリン、ナフトール誘導体、ビリジン、グルコン酸等の低分子化合物、あるいは、水溶性長鎖ポリアルキレン化合物のカルボンアミド置換体（ポリカルバモイルアルキレン化合物）（特公昭59-24027）、4級アミンポリマー（特公昭55-41306）等の分子量1000～10000の高分子化合物が開示されている。又、特公昭59-12754では、ポリエーテル界面活性剤、芳香族カルバニル化合物、スルホン化カストールオイルを複合添加する光輝酸性亜鉛めつき浴が提案されている。

これらの光沢剤の作用は、素地金属上に析出した原子状の金属に吸着し、カソード分極を大きくすることにより、結晶化を防ぎ、平滑なめつき面を提供することで光沢化すると考えられている。

方向に流す方法）、

- (2) 中央吹き込みセル（陽極の中央部に板巾方向のスリットを設け、めつき液を強制的に押し込み流す方法）
(3) 横吹きセル（めつき液を鋼板の進行方向に対し90°の方向から流す方法）
(4) ラジアルセル及びカローセルセル（鋼板をコンダクターロールに巻き付け、片面に円周状に適当な間隙を保つて電極を配置し、めつき液を流す）

等である。

しかし、こうした設備面の対応のみで、高電流密度めつきを行なうと、特に目付を厚くした場合に表面外観の黒化、実用面では、プレス性、塗装仕上り性の低下等の問題を生じる。この原因は、結晶成長点への電流の局部的集中により、めつき結晶が粗大化し、デンドライト状になるためである。

従つて、めつき結晶の粗大成長を抑制し、結晶の微細化を図る方法が必要となる。この方法とし

そのため、公知の光沢剤の例としては、陰極上に吸着しやすいカチオン性基をもつた化合物が多い。（発明が解決しようとする問題点）

しかし、従来の光沢剤は、何れも高電流密度では効果がなく、厚目付化により、許容電流密度は更に低下すると予想される。又、光沢化により電着応力が増大し、軽度の加工でもめつき層の剥れが生じる。特にZn-Ni、Zn-Feといった合金めつきは電着応力が大きく、光沢化はこれを一層助長すると考えられる。

光沢剤を添加することなく、光沢度のすぐれる電気亜鉛めつき鋼板を製造する方法としては、特公昭58-26438が開示されている。これは全塩化物浴を用いて、電流密度と通板速度を特定範囲に制御することとで、光沢度のすぐれる電気亜鉛めつき鋼板を得るものである。但し電流密度の上限は250A/dm²であり、実施例から見る限り亜鉛付着量も40g/m²以下と低目付側で光沢化効果を有するものである。

本発明の目的は、従来の光沢剤とは、その作用

が異なる高分子をめつき浴に添加することにより、 $100 \sim 450 \text{ A/dm}^2$ という高電流密度で電気亜鉛めつきを行なった時の粗大結晶粒の成長を抑制し、光沢化させることなく平滑で白色のめつき面を有する電気亜鉛めつき鋼板の製造法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、電気亜鉛めつきの高電流密度化に際し、めつき品質に関する基礎研究を行なったところ、次の基本的な考え方を見出した。

1. 電気亜鉛めつきでは、002面が優先的に成長する。この成長を抑え、102面、103面、112面などが混入し、ランダム成長した亜鉛めつきはプレス時のパウダリング、星目が減少する。
2. 塗装仕上り、特に塗装後の鮮映性、点調性を良くするためには、めつき面に微細な凹凸を持たせ、外観を白色化させる必要がある。
3. 002面の成長を抑えることにより、厚目付時のめつき層のデンドライト発生が抑えら

り、めつき面、及び陽極面に強い付着を起こすことのない非イオン性樹脂が有効であることを見出した。さらに電圧上昇を招かないためには、微量の添加で上記効果を発揮すること、陽極で酸化分解して CO_2 、 N_2 、 H_2O となり浴にとどまらないことが必須条件となり、これらを満たす高分子として非イオン性ポリアクリルアミドを見出した。該高分子の特徴は、非イオン性であるため、従来のカチオン性光沢化剤がもつ、めつき結晶の活性点への吸着による結晶の微細化という作用とは異なり、めつき結晶に吸着せず、めつき界面近傍でフロックを形成して電流を分散し、活性点の成長を抑制する点にある。このため、従来の光沢剤で得られるような光沢化までは致らず、微視的には微細な凹凸が残った平滑なめつき層が得られる。この微細な凹凸により、亜鉛めつき鋼板の重要な品質である。加工性、塗膜密着性が確保できる。

この非イオン性ポリアクリルアミドを添加しためつき浴を用いて、めつき条件を詳細に検討することにより、本発明に至った。すなわち、本発明

れる。

しかし、電流密度に比例して、002面の優先的成長が助長され、その結果、厚目付では、結晶粒が粗大化する。

そこで、めつき浴の改良により、高電流密度での002面の成長を抑制し、ランダム結晶化させ、平滑で、白色性に優れた電気亜鉛めつき鋼板を得ることに成功したのが本発明である。

本発明はめつき浴中に、めつき表面の近傍で熱分子運動により、めつき電流を分散させることが可能な高分子樹脂を添加し、この働きにより亜鉛めつきの002面の優先成長を抑制すると同時にめつき電流のミクロ的集中による粗大結晶粒の成長を阻止し、微細な結晶の凹凸を残すことにより、表面を白色化することを目的に開発したものである。

上記めつき機構を具体化するための高分子樹脂を検討した結果、めつき面の界面(拡散層)でフロックの形成が可能な平均分子量 10^4 以上、 10^5 以下の線形超高分子でしかも、めつき浴電圧によ

は、

- 1) 亜鉛イオン $0.7 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ と平均分子量 $10^4 \sim 10^5$ の非イオン性ポリアクリルアミドを $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 含み、 $\text{pH } 0.5 \sim 2.0$ 、浴温 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ の酸性電気亜鉛めつき浴を用いて電流密度 $100 \sim 450 \text{ A/dm}^2$ 、相対流速 30 m/min 以上で鋼板に電気めつきを行なうことを特徴とする電気亜鉛めつき鋼板の製造方法。
- 2) 亜鉛イオン $0.7 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ と、第2金属イオンとしてニッケルイオン又は鉄イオンを $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、及び、平均分子量 $10^4 \sim 10^5$ の非イオン性ポリアクリルアミドを $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 含み、 $\text{pH } 0.5 \sim 2.0$ 、浴温 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ の酸性電気亜鉛めつき浴を用いて電流密度 $100 \sim 450 \text{ A/dm}^2$ 、相対流速 30 m/min 以上で、鋼板に電気めつきを行なうことを特徴とする電気亜鉛めつき鋼板の製造方法。

である。

(作用)

以下本発明に至つた実験結果の一部を示し、本発明を具体的に説明する。ベースとしためつき浴組成、めつき条件は以下の通りである。

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400 g/L (Zn^{2+} 1.4 mol/L)
Na_2SO_4	100 g/L
pH	1.2
浴 温	55℃
相対流速	90 m/min

第1図は、非イオン性ポリアクリルアミド20 ppm添加浴と無添加浴を用いて、電流密度250 A/dm²で電気めつきを行なつて得られた目付量100 g/m²の亜鉛めつき鋼板の断面部を光学顕微鏡により撮影した写真である。無添加浴を用いた場合は、デンドライトが柱状に成長し、めつき層の亀裂が激しい。非イオン性ポリアクリルアミド20 ppm添加浴から得られためつきは亀裂の発生がなく平滑なめつき層が得られている。

第2図は、平均分子量10⁵の非イオン性ポリアクリルアミドを添加して電流密度250 A/dm²で、

性に優れた電気亜鉛めつき鋼板を得るには、1～100 ppmの極微量の添加が最良であることがわかる。

第3図は、電流密度250 A/dm²、付着量100 g/m²の電気亜鉛めつきを行なつた時の添加した非イオン性ポリアクリルアミドの分子量と、めつき面の白色度の関係を示す。添加量は何れも20 ppmである。分子量10⁵程度から白色度の向上が見られ、10⁵～10⁶の範囲で安定した白色度を示したが、10⁶程度では白色度の急激な低下が見られる。従つて適正な分子量は10⁵～10⁶となる。

第4図は、電流密度を変えて付着量100 g/m²の電気亜鉛めつきを行なつた時の、電流密度とめつき面の白色度の関係を示す。添加した非イオン性ポリアクリルアミドは、平均分子量10⁵～10⁶で、添加量は何れも20 ppmである。100～450 A/dm²の電流密度に対して、安定した高い白色度を示すのは分子量10⁵～10⁶のもので、分子量10⁵では200 A/dm²程度が限界である。

以上のように、電気亜鉛めつき浴に、分子量10⁵

目付量100 g/m²の亜鉛めつきを行なつた時の添加濃度と、めつき面の白色度、光沢度の関係を示す。なお、白色度は、JIS Z8722、光沢度はJIS Z8741 Os 60による。0.1 ppm以下では、デンドライトが発生してめつき面は黒化して、白色度、光沢度は低レベルである。1～100 ppmではデンドライトが抑制され、結晶の微細化した平滑な白色度の高い自動車用、塗装用に適した粗度を有するめつき面が得られる。100 ppm超では平滑化効果が低下し、白色度の低いめつき表面になる。即ち、本発明条件においては非イオン性ポリアクリルアミドは適度な粗度を与える最適な濃度範囲1～100 ppmを有している。

又、非イオン性ポリアクリルアミドを1～100 ppm添加した本発明条件で得られる白色度の高いめつき鋼板は、めつき表面に微細な凹凸が浅つており応力の緩和、塗料の密着性確保に寄与しており、プレス加工性、塗装後の外観及び塗膜密着性は良好であつた。

従つて、平滑で、白色度が高く、塗装性、加工

～10⁶の非イオン性ポリアクリルアミドを1～100 ppmと極微量添加することで、100～450 A/dm²の高電流密度でも平滑で白色度の高い優れた電気亜鉛めつき鋼板が得られることがわかる。

又、本添加剤は、電気亜鉛めつきを高電流密度で行なつた場合にとどまらず、Zn-Ni合金めつき、あるいはZn-Fe合金めつきを高電流密度で行なつた場合も、めつき層の平滑化効果があり、合金組成を安定に製造できることがわかつた。

次に本発明における特許請求範囲の限定理由について説明する。

めつき浴中の亜鉛イオン濃度は、0.7～2.0 mol/Lである。0.7 mol/L未満では、電流効率の低下を生じ、600 g/Lを超えると、温度変動によつては亜鉛化合物の析出を生じる恐れがある。より好ましい範囲は0.8～1.6 mol/Lである。

めつき浴のpHは0.5～2.0である。pH 0.5未満では電流効率の著しい低下と、タンク、セル、電極等の腐食等めつき機器への影響が生じる。pH 2.0

超では、電流密度が 250 A/dm^2 以上と特に高い場合、めつきやけが生じ、良好なめつき品質が確保できない。より好ましい範囲は $1.0 \sim 1.8$ である。

非イオン性ポリアクリルアミドの分子量、及び添加量はそれぞれ $10^5 \sim 10^6$ 、 $1 \sim 100\text{ ppm}$ である。分子量は、 10^5 未満では添加による効果が低く、又、 10^6 を超えても、その効果が著しく低下する。添加量は、 1 ppm 未満では、その添加効果が低く、 100 ppm を超えると、平滑化効果が低下する。浴温は、 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ である。 40°C 未満では、金属塩の溶解度が低く、所定の亜鉛イオン濃度が達成できず、 70°C を超えると浴濃度の制御が難しい。又温度保持のための蒸気等の熱源が多量に必要となる。より好ましい範囲は、 $50 \sim 65^\circ\text{C}$ である。

電流密度は $100 \sim 450\text{ A/dm}^2$ である。 100 A/dm^2 未満で 20 g/m^2 以上の厚目付を行なう場合ラインスピードを下げる必要があり、生産性が低下したり、めつきむらが出やすくなる。

合金めつきとしての性能が低下する。非イオン性ポリアクリルアミドの添加量は、亜鉛浴と同様に $1 \sim 100\text{ ppm}$ である。非イオン性ポリアクリルアミドの添加によつて合金めつきのめつき形状が平滑になり、且つ合金組成を安定に製造できるメリットがある。

本発明は前述した如く高電流密度の高速めつきの製造方法であり、めつき浴としては、ハロゲン浴、硫酸浴の酸性めつき浴が対象である。ハロゲン浴の場合、電流密度 200 A/dm^2 以下で可溶性陽極の使用が可能である。しかし電流密度 200 A/dm^2 以上においては、不溶性陽極を使う必要がある。この場合、陽極から塩素ガスの発生を伴いガスの処理が必要となる。

一方、硫酸浴の場合、不溶性陽極下で、陽極にて発生するガスは酸素ガスのみであるため、特別の処理設備の必要がなく、高電流密度電解において有利である。本発明に用いる非イオン性ポリアクリルアミドは前述した如く、従来のめつき添加剤として用いられる化合物に比べ大きな分子量

450 A/dm^2 を超えると、非イオン性ポリアクリルアミド添加浴でも、平滑なめつき層が得られなくなる。目付 60 g/m^2 以上を狙う場合は、生産性の上から $150\text{ A/dm}^2 \sim 450\text{ A/dm}^2$ が好ましい。

以下相対流速について詳述する。高電流密度電解においては、陽極で発生するガスの除去およびめつき品質確保の点で相対流速の確保が必要である。本発明浴においても相対流速の大きい程平滑なめつきが得られる。本発明における下限の相対流速は 30 m/min である。 30 m/min 未満の相対流速では、本発明の電流密度範囲ではめつき外観が黒くなりデンドライトが析出する確率が高い。上限はハード面から制約を受けるのみである。

本発明をZn-Ni合金めつきおよびZn-Fe合金めつきに適用した場合について以下説明する。

ニッケルイオンおよび鉄イオンの濃度範囲は $0.1 \sim 2.0\text{ mol/l}$ である。 0.1 mol/l 未満では、十分なニッケルあるいは鉄含有率が得られず、 2.0 mol/l を超えると、含有率が多くなりすぎ、

を持つており、陽極から発生する酸素ガスによる燃焼速度が極めて遅く通電量に対する有効寿命が長い特徴があり、硫酸浴に対して、特徴を発揮する発明である。

めつき浴を構成する上で通常添加される Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KCl 、 NaCl 等の電導助剤が適量存在する場合も、本発明に含まれる。

(実施例)

(実施例1)

硫酸塩浴を用いて、電気亜鉛めつきを行なつた時の浴組成、めつき条件及び、得られた亜鉛めつき鋼板の白色度を第1表に示す。

本発明に従う実施例No 1～16は、いずれも白色度の高い平滑なめつき面が得られた。

比較例No 17～26は非イオン性ポリアクリルアミドを全く添加しない場合 (No 17～20) と、本発明の請求範囲を逸脱した場合 (No 21～26) であり、いずれも白色度の低い粗なめつき面しか得られなかつた。

第1表

No	めつき浴組成				浴温 (℃)	pH	電流密度 (A/dm ²)	相対流速 (m/min)	目付量 (g/m ²)	白色度	備考
	Zn ²⁺ (mol/L)	電導助剤 (g/L)	非イオン性ポリアクリルアミド 添加濃度 (ppm)	分子量							
1	1.2	Na ₂ SO ₄ 100	50	10 ⁷	60	1.0	100	30	20	90	実施例
2	"	"	"	"	"	"	250	30	60	88	
3	"	"	"	"	"	"	250	180	60	85	
4	"	"	"	"	"	"	"	90	90	82	
5	"	"	"	"	"	"	350	150	90	78	
6	"	"	"	"	"	"	"	60	120	80	
7	"	"	"	"	"	"	450	210	90	75	
8	"	"	"	"	"	"	"	150	120	78	
9	1.4	"	10	10 ⁶	55	0.5	300	120	90	79	
10	1.2	"	5	10 ⁸	50	2.0	250	90	90	73	
11	1.0	"	50	10 ⁶	55	1.0	350	60	120	75	比較例
12	0.7	"	100	10 ⁶	50	1.5	200	120	60	89	
13	2.0	"	1	10 ⁸	65	0.5	450	150	120	68	
14	0.7	(NH ₄) ₂ SO ₄ 30	50	10 ⁷	50	1.5	150	60	60	90	
15	1.4	"	10	10 ⁸	60	0.5	250	90	90	83	
16	2.0	"	5	10 ⁶	55	1.0	350	60	120	77	
17	1.2	Na ₂ SO ₄ 100	—	—	60	1.0	150	30	60	18	
18	"	"	—	—	"	"	450	150	120	10	
19	0.7	"	—	—	50	1.5	200	120	60	15	
20	2.0	"	—	—	65	0.5	450	150	120	5	
21	0.5	"	50	10 ⁷	60	0.5	100	100	60	3	
22	2.0	"	0.1	10 ⁷	"	0	250	120	90	11	
23	1.7	"	200	10 ⁷	65	1.0	200	90	90	17	
24	1.4	"	50	10 ⁶	65	"	350	150	120	12	
25	0.7	"	10	10 ⁸	30	1.5	100	180	20	32	
26	2.0	"	100	10 ⁷	50	1.0	150	25	60	21	

(実施例2)

ZnCl₂ 136 g/L (Zn²⁺ 1 mol/L)、KCl 100 g/Lの塩化物浴に分子量10⁷の非イオン性ポリアクリルアミドを50 ppm添加しpHを、HClにより2.0としためつき浴を用いて、浴温55℃、相対流速90 m/min、電流密度250、350、450 A/dm²で目付100 g/m²の電気亜鉛めつきを作成した。

得られためつきは、何れの電流密度においても、平滑で白色度90以上の美麗な外観を呈していた。高分子を含まないめつき浴からは、白色度が10~20と低く若干黒味を帯びた凹凸の激しいめつきしか得られなかつた。

(実施例3)

ZnSO₄·7H₂O 200 g/L (Zn²⁺ 0.7 mol/L)、NiSO₄·6H₂O 263 g/L、(Ni²⁺ 1.0 mol/L)、Na₂SO₄ 80 g/LのZn-Ni合金めつき浴に分子量10⁶の非イオン性ポリアクリルアミドを100 ppm添加しpHをH₂SO₄により1.5としためつき浴を用いて、浴温60℃、相対流速60 m/min、電流密度150、

200、250、300 A/dm²で、目付30 g/m²のZn-Ni合金めつきを作成した。何れの電流密度においても、平滑で美麗なめつきが得られた。高分子を含まない浴から得られためつき面は、凹凸が激しく、粗い外観であつた。

(実施例4)

ZnSO₄·7H₂O 200 g/L (Zn²⁺ 0.7 mol/L)、FeSO₄·7H₂O 278 g/L (Fe²⁺ 1.0 mol/L)(NH₄)₂SO₄ 50 g/L、C₆H₅O₇ 0.5 g/LのZn-Fe合金めつき浴に分子量10⁶の非イオン性ポリアクリルアミドを30 ppm添加し、pHをH₂SO₄により1.0としためつき浴を用いて、浴温60℃、相対流速60 m/min、電流密度150、200、250、300 A/dm²で、目付30 g/m²のZn-Fe合金めつきを作成した。何れの電流密度においても、平滑なめつきが得られた。高分子を含まない浴からは、凹凸が激しく、粗いめつき層しか得られなかつた。

(発明の効果)

本発明浴によれば、100~450 A/dm²という従来にはない高電流密度でも平滑で白色性に優

れる電気亜鉛めつき鋼板が得られる。本発明は厚目付の平滑化に限らず、一般に塗装用として使用される低目付 ($2n\ 30\ g/L$ 以下) に対しても効果がある。近年、塗装後の鮮映性が要求されているが、本発明により、適度の均一な粗度を有する表面によつて優れた塗装外観を得ることができる。従つて、本発明は、高い生産性で高品質な電気亜鉛めつき鋼板を提供でき、その工業的利用価値は非常に高いものである。

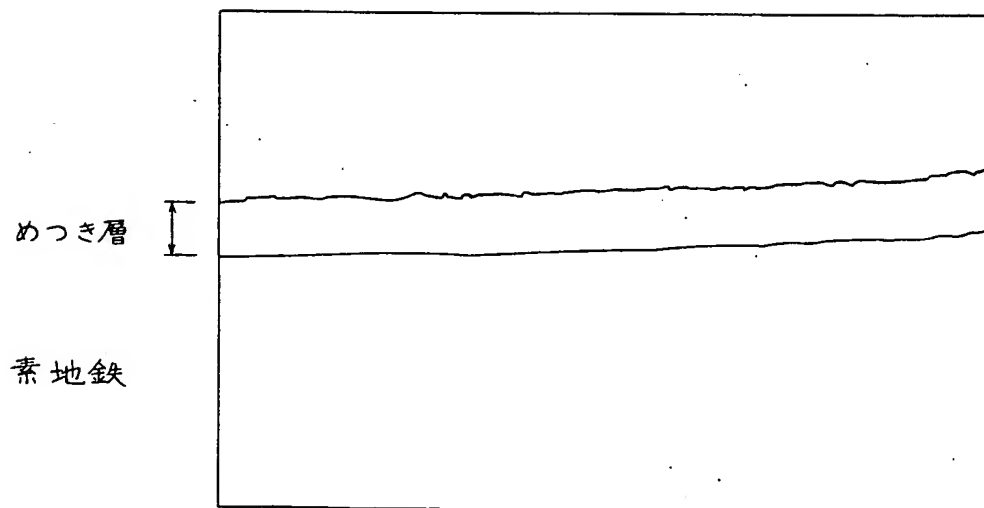
4. 図面の簡単な説明

第1図は、(a)非イオン性ポリアクリルアミドを添加した浴と、(b)添加しない浴から得られる、電気亜鉛めつき鋼板の断面外観写真、第2図は、本発明浴における非イオン性ポリアクリルアミドの添加量と、めつき面の白色度、光沢度との関係を示すグラフ、第3図は、分子量と、めつき面の白色度の関係を示すグラフ、第4図は、電流密度と、めつき面の白色度の関係を示すグラフである。

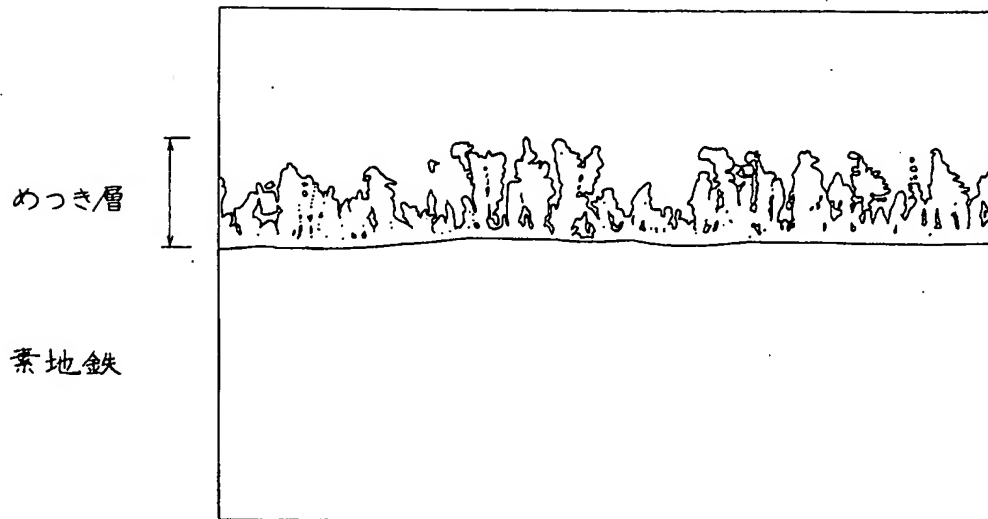
特許出願人 新日本製鐵株式会社
代理人 弁理士 吉 島 寧



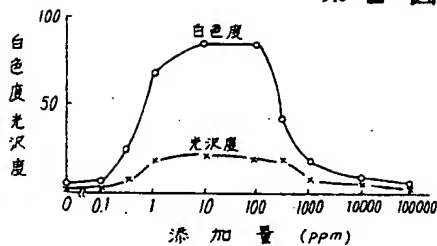
第 1 図 (a)



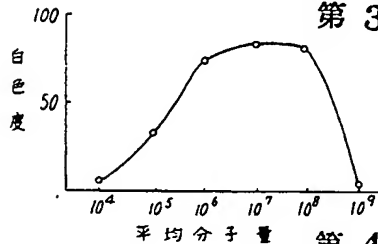
第 1 図 (b)



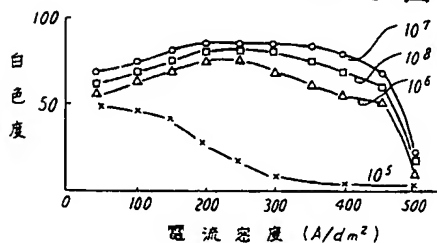
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書 (方式)

昭和60年4月4日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示
昭和59年 特許願 第249643号
2. 発明の名称
電気亜鉛めっき鋼板の製造方法

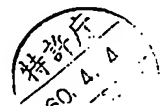
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区大手町2-6-3
名称 (665) 新日本製鐵株式会社
代表者 武田 豊

4. 代理人
〒105 丸 (503) 4877
住所 東京都港区西新橋1-12-1 第1森ビル8階
吉島 特許事務所
氏名 弁理士 (6496) 吉島 亨

5. 補正命令の日付
昭和60年3月6日
手続補正指令書の発送日
昭和60年3月26日

6. 補正の対象
明細書の図面の簡単な説明
及び図面〔第1図(a), (b)〕

7. 補正の内容
別紙の通り。



別紙

手続補正書

昭和60年4月/2日

(1) 明細書第22頁13行において、「写真」の次に「の写生説明図」と補正する。

(2) 第1図(a), (b)を別紙の通り補正する。

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第249643号

2. 発明の名称

電気亜鉛めつき鋼板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 武田 豊

4. 代理人

〒105 丸 (503) 4877

住所 東京都港区西新橋1-12-1 第1森ビル8階

吉 島 特 許 事 務 所

氏名 井理士 (6496) 吉島 寧

5. 補正命令の日付

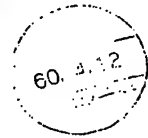
自発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。

方式
審査

別紙

(1) 明細書第3頁13行目において、「……厚目付には、……」とあるを、「……厚目付化には、……」と補正する。

(2) 明細書第5頁3行目において、「……、クマロン、……」とあるを、「……、クマリン、……」と補正する。

(3) 明細書第7頁16行目において、「……、点調性」とあるを、「……、色調性」と補正する。

(4) 明細書第9頁17行目において、「品質である。……」とあるを、「品質であり、……」と補正する。

(5) 明細書第11頁16～17行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポリアクリルアミド……」と補正する。

(6) 明細書第12頁11～12行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポリアクリルアミド……」と補正する。

(7) 明細書第12頁14行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポ

リアクリルアミド……」と補正する。

(8) 明細書第14頁15行目において、「……600g/ℓ……」とあるを、「……2.0mol/ℓ……」と補正する。

(9) 明細書第15頁5行目において、「……、及び」とあるを、「……、及び……」と補正する。

(10) 明細書第17頁2行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポリアクリルアミド……」と補正する。

(11) 明細書第17頁3～4行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポリアクリルアミド……」と補正する。

(12) 明細書第17頁18～19行目において、「……ポリアクリルアמיד……」とあるを、「……ポリアクリルアミド……」と補正する。

(13) 明細書第19頁第1表中比較例No 21の Zn^{2+} (mol/ℓ) において、「0.5」とあるを、「0.3」と補正する。